

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077383

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

---

(51)Int.Cl. C08L 55/02  
C08F291/00  
C08L 25/12

---

(21)Application number : 08-246812

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : II YASUAKI  
NAKAI YOSHIHIRO

---

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition which can develop excellent resistance to impact and weather and good moldability by formulating specific resin composition and specific resin composition to a composite rubbery polymer having specific physical properties and a polymer constitution.

SOLUTION: This resin composition is prepared by formulating (A) a resin composition prepared by polymerizing a monomer mixture containing an aromatic vinyl monomer and a cyanided vinyl monomer in the presence of a composite rubbery polymer latex comprising 5-90wt.% of a diene rubber with weight- average molecular weight of 100,000 calculated as the polystyrene soluble in toluene, the gel content of 40wt.% and a degree of swelling of 15-50 times in toluene and 95-10wt.% of a crosslinked acrylate polymer and (B) a copolymer prepared by polymerization of the above monomer mixture. The formulation of these copolymers is 20-100 pts.wt. of the component A, 0-80wt.% of the component B (where the total of the components A and B is 100 pts.wt.).

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-77383

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	LME		C 0 8 L 55/02	LME
C 0 8 F 291/00	MP Z		C 0 8 F 291/00	MP Z
C 0 8 L 25/12	LDY		C 0 8 L 25/12	LDY

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-246812	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番19号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 8 月30日	(72) 発明者	井伊 康明 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	中井 義博 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(74) 代理人	弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性および成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物の開発。

【解決手段】 (A) トルエン可溶分のポリスチレン換算Mwが100,000以上、ゲル含有率が40重量%以上、トルエンに対する膨潤度が15~50倍であるジエン系ゴム5~90重量%と架橋アクリル酸エステル系重合体95~10重量%とで構成される複合ゴム状重合体ラテックス20~80重量部(固形分)の存在下に、シアン化ビニル系単量体と芳香族ビニル系単量体を必須成分とする単量体混合物80~20重量部(合計100重量部)を重合して得られる樹脂組成物20~100重量部と、(B) 芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体とからなる共重合体0~80重量部とを合計量が100重量部となるように配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が100,000以上、ゲル含有率が40重量%以上、トルエンに対する膨潤度が15~50倍であるジエン系ゴム(i)5~90重量%およびアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)95~10重量%とで構成される複合ゴム状重合体(I)ラテックス20~80重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル系単量体60~95重量%、シアン化ビニル系単量体5~40重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~40重量%からなる単量体混合物(II)20~80重量部(ただし、(I)と(II)の合計量は100重量部)重合させて得られる樹脂組成物(A)20~100重量部と、芳香族ビニル系単量体60~95重量%、シアン化ビニル系単量体5~40重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~40重量%からなる単量体混合物を重合させて得られる共重合体(B)0~80重量部とからなり、(A)と(B)との合計が100重量部となるように配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、より詳しくは耐衝撃性、耐候性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂として、樹脂-ゴムの二層系からなるABS樹脂やハイインパクトポリスチレン樹脂が知られている。これらの樹脂は、高い耐衝撃性を付与するためにゴム成分として用いられているジエン系重合体が、その主鎖中に化学的に不安定な二重結合を多く有しているため、紫外線等によって劣化し易く、一般的に耐候性に劣ることがよく知られている。

【0003】このABS樹脂の耐候性を改良する方法として、二重結合を持たないアクリルゴムの存在下にアクリロニトリル化合物とスチレン化合物とをグラフト共重合してASA樹脂を得る方法が提案されている。しかし、ASA樹脂は、ゴムとしてアクリルゴムを用いており、耐候性には優れているものの、その反面、耐衝撃性に劣るという欠点を有している。

【0004】このためASA樹脂の耐衝撃性を改良する方法としてアクリルゴムの膨潤度を上げる手法が取られる場合があるが、このような場合、樹脂成形品の表面光沢が著しく低下するという問題が発生する。また、樹脂の分子量を上げて耐衝撃性を改良した場合には、ASA樹脂の特徴である優れた成形加工性は損なわれてしまう。

【0005】この耐候性、そして表面平滑性と成形性を高い次元でバランスさせるためには、例えば特公平3-66329号公報に記載されているような、劣位置の共

役ジエンゴムと優位置のアクリル酸エステル系ゴムとを複合化させたゴムを使用した特殊ASA樹脂が提案されている。しかし、この特殊ASA樹脂においても耐衝撃性がまだ不十分であり、そのため良好な耐衝撃性を発現させるためには多くのジエン系ゴムが必要となり、その結果耐候性が低下するという欠点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、耐衝撃性、耐候性および成形加工性に優れた熱可塑性組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる現状に鑑み鋭意検討した結果、特定された物性およびポリマー構成からなる複合ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体およびシアン化ビニル系単量体を含む単量体混合物を重合して得られる樹脂組成物と、芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体を必須成分とする単量体混合物を重合して得られる共重合体とを配合してなる熱可塑性樹脂組成物が上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到った。

【0008】すなわち、本発明は、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が100,000以上、ゲル含有率が40重量%以上、トルエンに対する膨潤度が15~50倍であるジエン系ゴム(i)5~90重量%およびアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)95~10重量%とで構成される複合ゴム状重合体(I)ラテックス20~80重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル系単量体60~95重量%、シアン化ビニル系単量体5~40重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~40重量%からなる単量体混合物(II)20~80重量部(ただし、(I)と(II)の合計量は100重量部)重合させて得られる樹脂組成物(A)20~100重量部と、芳香族ビニル系単量体60~95重量%、シアン化ビニル系単量体5~40重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~40重量%からなる単量体混合物を重合させて得られる共重合体(B)0~80重量部とからなり、(A)と(B)との合計が100重量部となるように配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

【0010】本発明における樹脂組成物(A)は、ジエン系ゴム(i)および架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)とからなる複合ゴム状重合体(I)ラテックスの存在下に、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体とからなる単量体混合物(II)をグラフト共重合して得られるものである。

【0011】本発明において、複合ゴム状重合体(I)を構成するジエン系ゴム(i)は、1,3-ブタジエン50~100重量%、およびこれと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%(合計100重量%)とから構成されるものであり、1,3-ブタジエンのホモポリマー、または1,3-ブタジエン単位を50重量%以上含有する共重合体である。該共重合体の例としては、例えばブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-ビニルトルエン共重合体等のブタジエン-芳香族ビニル共重合体；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メタクリロニトリル共重合体等のブタジエン-シアン化ビニル共重合体；ブタジエン-アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エチル共重合体、ブタジエン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体等のブタジエン-アクリル酸アルキルエステル共重合体；ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-メタクリル酸エチル等のブタジエン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体などが挙げられ、さらに1,3-ブタジエン単位50重量%以上から構成される三元共重合体をも包括する。ジエン系ゴム(i)において、1,3-ブタジエン単位の含有量が50重量%未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下するようになる。

【0012】これらのジエン系ゴム(i)は、公知の乳化重合法によって製造することができるが、本発明において用いるジエン系ゴム(i)においては、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が100,000以上、好ましくは130,000以上であり、ゲル含有率が40重量%以上、好ましくは60重量%以上であり、さらにトルエンに対する膨潤度が15~50倍、好ましくは20~40倍であることが必要である。これは、ジエン系ゴム(i)の重量平均分子量が100,000未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、また、ゲル含有率が40重量%未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性および表面光沢が低下するようになり、さらに膨潤度が15倍未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、50倍を越える場合には得られる熱可塑性樹脂組成物の表面光沢が低下するようになるためである。

【0013】なお、本発明でいうジエン系ゴム(i)のトルエン可溶分のポリスチレン換算の重量平均分子量とは、乾燥したジエン系ゴム0.5gをトルエン60mlに30℃で48時間浸漬させた後、100メッシュの金網で不溶分を除去し、トルエン溶液を乾固させた試料をテトラヒドロフランに溶解し(試料濃度2.4mg/ml)、GPC(株)島津製作所、LC-6A)のポリスチレン換算により求められる値をいう。

【0014】ジエン系ゴム(i)におけるトルエン可溶分の分子量を調節する方法としては、いかなる方法であっても構わないが、例えば重合開始剤の種類および量、

重合温度、メルカプタン等の連鎖移動剤の種類および量等を目的に応じて変更することにより達成できる。

【0015】ジエン系ゴム(i)のゲル含有率および膨潤度の調節は、公知の方法が利用でき、例えば、ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルアジベート等の架橋性単量体の使用、重合温度の調節、開始剤濃度の調節、重合転化率の調節、メルカプタン類等の連鎖移動剤の種類および量等によって行うことができる。

10 【0016】ジエン系ゴム(i)の製造に使用する触媒、乳化剤としては特に制限がなく、種々なものが用いられる。

【0017】ジエン系ゴム(i)の粒子径は、150nm~1μmに調整されることが好ましい。さらに好ましくは200~500nmである。さらにこのジエン系ゴム(i)と架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)とを複合させたラテックスの粒子径は、耐衝撃性や成形外観の点から180~500nmの範囲であることが好ましい。なお、ジエン系ゴム(i)の分散粒子径の分布には特に制限はなく、分散粒子径の異なるものを2種以上併用してもよい。

20 【0018】ジエン系ゴム(i)の粒子径の調節は、公知の方法が使用でき、例えばジエン系ゴムの重合中のアグロメーションによる肥大化、150nm未満の比較的小さなジエン系ゴムを予め製造し、これに酸基を含有する共重合体ラテックスや酸、塩等を添加して肥大化する方法、攪拌による剪断応力によって肥大化する方法等が使用できる。

30 【0019】本発明における複合ゴム状重合体(I)を構成する架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)は、アクリル酸エステルを主成分(50重量%以上)とするものである。このアクリル酸エステルとしては、例えばエステル部分がメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、n-ラウリル等の炭素数1~12のアクリルエステル；アクリル酸クロルエステルのようなハロアルキルエステル；アクリル酸ベンジルまたはフェネチル等の芳香族エステルなどが用いられる。

【0020】これらのアクリル酸エステルと共重合可能な単量体として、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルのようなメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられ、これらは架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)中50重量%以下の範囲で所望により用いられる。

【0021】アクリル酸エステル系重合体に架橋構造を形成するためには、上記したアクリル酸エステルを主成分とする単量体または単量体混合物にグラフト交叉剤もしくは架橋剤を添加して重合することが必要である。さらに本発明におけるアクリル酸エステル系重合体に架橋構造を形成させる際にはグラフト交叉剤と架橋剤とを組み合わせ併用することが好ましい。

【0022】本発明において用いることのできるグラフト交叉剤としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シアヌル酸、イソシアヌル酸等のアリルエステル等が挙げられる。また、架橋剤としてはアルキレングリコールのジアクリレートもしくはジメタクリレート、ジビニルベンゼン等の不飽和脂肪族基部分を1分子中に2個以上含有するものが挙げられる。

【0023】ジェン系ゴム(i)と架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)とからなる複合ゴム状重合体(I)は、下記に示すような方法、例えばジェン系ゴム(i) 10 ラテックス5~90重量%、好ましくは10~50重量%(固形分として)の存在下で、架橋アクリル酸エステル系重合体を構成する単体混合物95~10重量%、好ましくは90~50重量%を乳化重合させる、いわゆるシード重合によって得ることができる。

【0024】本発明における樹脂組成物(A)は、上記のようにして得られた複合ゴム状重合体(I)ラテックスの存在下に、芳香族ビニル系単体、シアン化ビニル系単体およびこれらと共重合可能な他の単体からなる単体混合物を重合させることにより得られる。

【0025】ここで使用される芳香族ビニル系単体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン類、ジメチルスチレン類、エチルスチレン類、 $t$ -ブチルスチレン類、ハロゲン化スチレン類等が例示され、1種または2種以上を併用することもできる。これらのうち、スチレンあるいは $\alpha$ -メチルスチレンを用いることが好ましい。芳香族ビニル系単体は、単体混合物中において60~95重量%、好ましくは70~85重量%の範囲で使用される。これらの範囲外では得られる樹脂組成物(A)と共重合体(B)との相溶性が損なわれ、得られる熱可塑性樹脂組成物の外観不良を生じるために好ましくない。

【0026】また、シアン化ビニル系単体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル等が例示され、1種または2種以上を併用することもできる。これらのうち、アクリロニトリルが好適である。シアン化ビニル系単体は、単体混合物中において5~40重量%、好ましくは15~30重量%の範囲で使用される。この範囲外では樹脂組成物(A)と共重合体(B)の相溶性が損なわれ、得られる熱可塑性樹脂組成物の外観不良を生じる可能性があるため好ましくない。

【0027】さらに所望に応じて、0~40重量%の範囲で上記単体と共重合可能な他の単体を使用することも可能である。そのような単体としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル等の不飽和エステル化合物、無水マレイン酸等の不飽和酸無水物、N-フェニルマレイミ

ド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド化合物、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の不飽和窒素塩基化合物等が用いられ、1種または2種以上使用可能である。

【0028】樹脂組成物(A)は、重合開始剤の存在下で複合ゴム状重合体(I)ラテックスに、上記の単体混合物を添加し重合することによって製造される。単体混合物の添加方法については特に制限はなく、全量を一括または分割して一時に仕込む方法、一部を一時に仕込み残部を連続添加する方法、全量を連続添加する方法等が用いられる。また、必要に応じて、重合系を安定化させる目的で乳化剤の追加、重合度調節剤を使用、および重合系のpHの調節等の処置を施してグラフト共重合することは、何等差し支えない。

【0029】樹脂組成物のラテックスは、公知の方法で凝固され、洗浄、脱水、乾燥工程を経ることにより、樹脂組成物(A)として得られる。

【0030】本発明における共重合体(B)は、芳香族ビニル系単体60~95重量%、シアン化ビニル系単体5~40重量%およびこれらと共重合可能な他の単体0~40重量%からなる単体混合物を重合して得られる共重合体である。共重合体(B)を得るのに用いられる芳香族ビニル系単体、シアン化ビニル系単体およびこれらと共重合可能な他の単体は、樹脂組成物(A)を得るのに用いられるものが使用される。

【0031】共重合体(B)の製造方法としては、特に限定されず、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の方法が使用できる。

【0032】樹脂組成物(A)と共重合体(B)との配合割合は、樹脂組成物(A)20~100重量部に対し、共重合体(B)が0~80重量部(合計100重量部)の範囲であり、共重合体(B)の配合量が80重量部を超える場合には得られる熱可塑性樹脂組成物中の複合ゴム状重合体の含有量が少なくなるため、耐衝撃性が低下するようになる。

【0033】本発明の上記の樹脂組成物(A)および共重合体(B)からなる熱可塑性樹脂組成物においては、必要に応じてポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、公知の各種安定剤や可塑剤、滑剤、金属石鹸、帯電防止剤、染料、無機または有機の粒状、粉状または繊維状の充填剤、発泡剤等を添加することができる。

【0034】これらの混合には、バンバリーミキサー、押出機、加熱ロール等の装置が用いられ、また、さらに得られた樹脂組成物は射出成形や押出成形、ブロー成形等のような成形方法により有用な成形品を得ることができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例中の%および部数は明記しない限りは重量部基準とする。また、以下の実施例および比較例中での、各種物性の測定は以下の方法により測定した。

【0036】(1) ジエン系ゴム(i)および複合ゴム状重合体(1)の重量平均粒子径

透過型電子顕微鏡を用いて、300~400個のゴム状重合体粒子のサイズをカウントし、重量平均粒子径を求めた。

【0037】(2) トルエン可溶分の重量平均分子量  
上記した方法で測定した。

【0038】(3) ゲル含有率、膨潤度

ジエン系ゴム(i)を乾燥させた後、その0.5g(W<sub>0</sub>)をトルエン60mlに30℃で48時間浸漬させた後、100メッシュ金網で濾別し、不溶分の重量(W<sub>1</sub>)を測定した後、乾燥後の重量(W<sub>2</sub>)を求め、下式から算出した。

【0039】

【数1】ゲル含有率(%) = (W<sub>1</sub>/W<sub>0</sub>) × 100

【0040】

【数2】膨潤度(倍) = (W<sub>1</sub> - W<sub>2</sub>)/W<sub>2</sub> \*  
脱イオン水(以下、単に水と略記)

ロジン酸カリウム  
オレイン酸カリウム

水酸化ナトリウム

硫酸ナトリウム

t-ブチルメルカプタン

を仕込み窒素置換した後、1, 3-ブタジエン125部を仕込み、60℃に昇温した。

【0047】次いで、過硫酸カリウム0.3部を水5部に溶解した水溶液を圧入して重合を開始した。重合中は重合温度を65℃に調節し、12時間後内圧が4.5kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)となった時点で未反応の1, 3-ブタジエンを回収した。その後、内温を80℃にして1時間保持し、重量平均粒子径が80nm、固形分が4%

水

オレイン酸カリウム

ロジン酸カリウム

炭酸水素ナトリウム

ナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート

t-ブチルメルカプタン

ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド

を仕込み窒素置換後、1, 3-ブタジエン80部およびアクリル酸n-ブチル10部を添加し、50℃に昇温した。

【0049】次いで、これにエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.0015部および硫酸第一鉄・七水塩

0.0005部を水5部に溶解した水溶液を圧入して重

\*【0041】(4) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠して測定した。

【0042】(5) メルトフローレート

JIS K7210に従い、温度200℃、荷重5kgfの条件で測定し、10分間あたりの流出量をg数で表示した。

【0043】(6) 表面光沢

ASTM D523に準拠して測定した。

【0044】(7) 耐候性

スガ試験機(株)製のサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター、WEL-SUN-DCH型を使用し、63℃、雨ありの条件下で500時間の加速暴露を行った。そして、村上色彩技術研究所製の高速分光測色計、CMS-1500を使用し、暴露試片と非暴露試片との色差(ΔE)を測定した。

【0045】[参考例]実施例および比較例において用いた樹脂組成物(A)ならびに共重合体(B)は以下のようにして製造した。

【0046】(1) 樹脂組成物(A)の製造

(a) 小粒子ゴムの製造

小粒子ジエン系ゴム(a-1)ラテックスの製造

10リットルのステンレススチール製のオートクレーブ(以下、SUS製オートクレーブと略記)中に、

145部

1.0部

1.0部

0.05部

0.4部

0.2部

30\*1%、重合転化率が81%、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が157,000、ゲル含有率が75%、そして膨潤度が41倍である小粒子ジエン系ゴム(a-1)ラテックスを得た。

【0048】小粒子ジエン系ゴム(a-2)ラテックスの製造

10リットルのSUS製オートクレーブ中に、

145部

1.5部

1.5部

0.5部

0.2部

0.15部

0.2部

合を開始した。重合中は内温を50℃に保ち、4時間後からアクリル酸n-ブチル10部を1時間かけて滴下し9時間ではば重合は完了し、重量平均粒子径が70nm、固形分が40%、重合転化率が79%で、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が190,000、ゲル含有率が84%、そして膨潤度が30倍であ

る小粒子ジエン系ゴム(a-2)ラテックスを得た。

＊の製造

【0050】小粒子ジエン系ゴム(a-3)ラテックス＊

10リットルのSUS製オートクレーブ中に、

水	145部
ロジン酸カリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
水酸化ナトリウム	0.05部
硫酸ナトリウム	0.4部
t-ドデシルメルカプタン	0.8部

を仕込み窒素置換後、1,3-ブタジエン100部を仕込み、60℃に昇温した。

※%、重合転化率が98%、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が86,000、ゲル含有率が70%、そして膨潤度が45倍である小粒子ジエン系ゴム(a-3)ラテックスを得た。

【0051】次いで、過硫酸カリウム0.3部を水5部に溶解した水溶液を圧入して重合を開始した。重合中は重合温度を65℃に調節し、16時間後内圧が1.0kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)となった時点で未反応の1,3-ブタジエンを回収した。その後内温を80℃にして1時間保持し、重量平均粒子径が80nm、固形分が40%＊

【0052】小粒子ジエン系ゴム(a-4)ラテックスの製造

10リットルのSUS製オートクレーブ中に、

水	145部
ロジン酸カリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
水酸化ナトリウム	0.05部
硫酸ナトリウム	0.4部
t-ドデシルメルカプタン	0.1部

を仕込み窒素置換後、1,3-ブタジエン100部を仕込み、60℃に昇温した。

★1%、重合転化率が99%、トルエン可溶分のポリスチレン換算重量平均分子量が155,000、ゲル含有率が93%、そして膨潤度が11倍である小粒子ジエン系ゴム(a-4)ラテックスを得た。

【0053】次いで、過硫酸カリウム0.3部を水5部に溶解した水溶液を圧入して重合を開始した。重合中は重合温度を65℃に調節し、14時間後内圧が1.0kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)となった時点で未反応の1,3-ブタジエンを回収した。その後、内温を80℃にして1時間保持し、重量平均粒子径が70nm、固形分が4★30

【0054】小粒子非ジエン系ゴム(a-5)ラテックスの製造

10リットルのガラス製反応器に、

水	145部
N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム	1.0部
オレイン酸カリウム	1.0部
硫酸ナトリウム	0.4部
t-ドデシルメルカプタン	0.2部
デキストローズ	0.3部
ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド	0.2部
アクリル酸n-ブチル	95.5部
メタクリル酸アリル	0.5部

を仕込み、窒素置換した後60℃に昇温した。

40☆算重量平均分子量が201,000、ゲル含有率が70%、そして膨潤度が37倍である小粒子非ジエン系ゴム(a-5)ラテックスを得た。

【0055】次いで、ピロリン酸ナトリウム0.2部および硫酸第一鉄・七水塩0.003部を水5部に溶解した水溶液を圧入して重合を開始した。重合中は重合温度を50℃に調節し、6時間後内温を65℃にして1時間保持し、重量平均粒子径が70nm、固形分が41%、重合転化率が99%、トルエン可溶分のポリスチレン換☆

【0056】(b)ゴム肥大化用の酸基含有共重合体の製造

酸基含有共重合体(b-1)ラテックスの製造  
5リットルのガラス製反応器中に、

水	200部
オレイン酸カリウム	2.0部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	2.5部
ナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート	0.3部

を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、

アクリル酸n-ブチル

85部

メタクリル酸

15部

クメンハイドロパーオキシド

0.4部

からなる混合物を120分かけて連続的に滴下した。さらに2時間熟成を行い、重合転化率が98%、平均粒子径が80nmである酸基含有共重合体(b-1)ラテックスを得た。

\*【0057】酸基含有共重合体(b-2)ラテックスの製造

5リットルのガラス製反応器中に、

水

200部

オレイン酸カリウム

2.5部

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

2.5部

ナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート

0.3部

を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、

アクリル酸n-ブチル

75部

メタクリル酸

25部

クメンハイドロパーオキシド

0.4部

からなる混合物を120分かけて連続的に滴下した。さらに2時間熟成を行い、重合転化率が98%、平均粒子径が120nmである酸基含有共重合体(b-2)ラテックスを得た。

※(b-2)ラテックスを表1に示す量(固形分)を攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌してジエン系ゴム(i-a)~(i-f)ラテックスを得た。得られたジエン系ゴム(i-a)~(i-f)ラテックスについての平均粒子径の測定結果を表1に示した。

【0058】(c)ジエン系ゴム(i)の製造

ジエン系ゴム(i-a)~(i-f)ラテックスの製造  
上記製造の小粒子ゴム(a-1)~(a-5)ラテックス100部(固形分)に、酸基含有共重合体(b-1)※

【0059】ジエン系ゴム(i-g)ラテックスの製造  
10リットルのSUS製オートクレープに、

水

150部

ロジン酸カリウム

2.0部

水酸化カリウム

0.1部

硫酸ナトリウム

0.3部

t-ドデシルメルカプタン

0.2部

1,3-ブタジエン

100部

を仕込み、50℃で重合を開始した。さらに重合転化率に応じて反応温度を上げ、最終的には70℃で、合計75時間の重合を行い、最後に未反応の1,3-ブタジエンを除去した後80℃で1時間保持し、重量平均粒子径が280nm、固形分が38%、トルエン可溶分の重量平均分子量が218,000、ゲル含有率が82%、膨潤度が23倍であるジエン系ゴム(i-g)ラテックスを得た。

ジエン系ゴム(a-1)ラテックス(固形分)100部、およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部を仕込み23℃にて15分間に攪拌した。その後、5%リン酸水溶液16部を5分間かけて滴下し、滴下終了後、10%水酸化ナトリウム水溶液8部を添加してジエン系ゴム(i-h)ラテックスを得た。このジエン系ゴム(i-h)ラテックスの重量平均粒子径は260nmであった。

【0060】ジエン系ゴム(i-h)ラテックスの製造  
10リットルのガラス製反応器に、上記製造の小粒子ジ

【0061】

【表1】



ジェン系 ゴム (i) ラテックス	小粒子ゴム (a) ラテックス	酸基含有共重合体 (b) ラテックス		ジェン系ゴム (I) 平均粒子 径 (nm)
		種 類	添加量 (部) (固形分)	
i-a	a-1	b-1	2.0	250
i-b	a-1	b-2	1.5	370
i-c	a-2	b-2	1.5	350
i-d	a-3	b-2	1.5	370
i-e	a-4	b-2	1.5	340
i-f	a-5	b-2	1.5	340

【0062】(d) 複合ゴム状重合体 (I) の製造  
複合ゴム状重合体 (I-1) ~ (I-13) ラテックス  
の製造

上記の肥大化ジェン系ゴム (i-a) ~ (i-h) ラテックスを、5リットルのガラス製反応器に表2に示した量 (固形分として) を仕込み、次いで、ロジン酸カリウム1.0部と水150部とを加えて窒素置換を行い、内温を70℃に昇温した。これに10部の水に過硫酸カリウム0.12部を溶解した水溶液を加え、引き続き予め窒素置換しておいた表2に示した架橋アクリル酸エステ\*

\*ル系重合体 (ii) 用の単量体混合物を2時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、内温を80℃に昇温し、1時間保持して肥大化ジェン系ゴム (i) と架橋アクリル酸エステル系共重合体 (ii) とからなる複合ゴム状重合体 (I-1) ~ (I-13) ラテックスを得た。表2に得られた複合ゴム状重合体 (I-1) ~ (I-13) ラテックスの平均粒子径を示した。

【0063】

【表2】

複合ゴム状 重合体 (I) ラテックス	肥大化ジェン系ゴム (i) ラテックス		架橋アクリル酸エステル系重合体 (ii) 用単量体混合物 (部)				複合ゴム状 重合体 (I) ラテックス の平均粒子 径 (nm)
	種 類	使用量 (部) (固形分)	B A	A M A	E D M A	D V B	
I-1	i-a	20	79.5	0.33	0.17	-	270
I-2	i-a	20	79.5	0.33	-	0.17	260
I-3	i-a	50	49.5	0.30	0.20	-	280
I-4	i-b	20	79.5	0.33	0.17	-	380
I-5	i-c	20	79.5	0.33	0.17	-	370
I-6	i-d	20	79.5	0.33	0.17	-	380
I-7	i-e	20	79.5	0.33	0.17	-	350
I-8	i-f	20	79.5	0.33	0.17	-	360
I-9	i-g	20	79.5	0.33	0.17	-	290
I-10	i-h	20	79.5	0.33	0.17	-	280
I-11	-	-	99.5	0.33	0.17	-	240
I-12	i-a	20	80	-	-	-	280
I-13	i-a	20	75	5.0	-	-	260

表 中の 記 号

B A : アクリル酸 n-ブチル  
A M A : メタクリル酸アリル  
E D M A : エチレングリコールジメタクリレート  
D V B : ジビニルベンゼン

【0064】(e) 樹脂組成物 (A) の製造

樹脂組成物 (A-1) の製造

上記の複合ゴム状重合体 (I-1) ラテックス50部 (固形分) をガラス製反応器に仕込み、水140部を加え70℃に昇温した。次いで、これにアクリロニトリル25重量%およびスチレン75重量%からなる単量体混合物50部に、ベンゾイルパーオキシド (BPO) 0.3部を溶解し、窒素置換したグラフト用重合液を3時間かけて滴下し重合させた。滴下終了後内温を80℃に昇

温し、1時間の熟成を行い、樹脂組成物 (A-1) ラテックスを得た。重合率は97%であった。この樹脂組成物 (A-1) ラテックスを、全ラテックスの2倍量の0.4%硫酸水溶液 (70℃) 中に攪拌しながら投入し、投入終了後95℃に昇温し5分間保持して凝固した。その後その凝固物を脱水、洗浄、乾燥して乳白色粉末状の樹脂組成物 (A-1) を得た。

【0065】樹脂組成物 (A-2) ~ (A-13) の製造

15

複合ゴム状重合体(1-1)ラテックスを複合ゴム状重合体(1-2)~(1-11)ラテックスに変えて各々を使用した以外は、上記樹脂組成物(1-1)の製造と同様にして、樹脂組成物(A-2)~(A-13)を得た。

【0066】樹脂組成物(A-14)の製造  
グラフト重合用の単量体混合物をアクリロニトリル33重量%およびスチレン67重量%からなる単量体組成に変更した以外は、樹脂組成物(A-1)の製造と同様に\*

水  
アクリロニトリル  
スチレン  
アゾビスイソブチロニトリル  
t-ドデシルメルカプタン  
ポリビニルアルコール

を仕込み、激しく攪拌した。系内の分散状態を確認した後、75℃に昇温し2時間重合を行った。その後、内温を110℃まで昇温し、20分間保持して反応を完結させた。冷却後、脱水、洗浄、乾燥して白色粒状の共重合※

水  
アクリロニトリル  
スチレン  
メタクリル酸メチル  
アゾビスイソブチロニトリル  
t-ドデシルメルカプタン  
ポリビニルアルコール

を仕込み、共重合体(B-1)と同様にして重合を行い、白色粒状の共重合体(B-2)を得た。この共重合体(B-1)単独でのメルトフローレートは5.2g/★

水  
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ  
無水硫酸ナトリウム  
過硫酸カリウム

を仕込み、80℃に昇温した。これに、

アクリロニトリル  
スチレン  
N-フェニルマレイミド  
n-オクチルメルカプタン

からなる単量体混合物を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間保持して重合を完結させた。得られたラテックスを90℃に昇温したラテックスと同重量の15%硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら投入して凝析させ、その後100℃で30分攪拌をして凝固した。冷却後、脱水、洗浄を繰り返し行い、最後に脱水、乾燥して白色粉末の共重合体(B-3)を得た。

【0071】【実施例1~12、比較例1~8】上記のようにして製造した樹脂組成物(A-1)~(A-15)と共重合体(B-1)~(B-3)とを、表3に示

16

\*して、樹脂組成物(A-14)を得た。

【0067】樹脂組成物(A-15)の製造  
複合ゴム状重合体(1-1)ラテックスの代わりに、ジエン系ゴム(i-a)ラテックスを用いた以外は、樹脂組成物(A-1)の製造と同様にして、樹脂組成物(A-15)を得た。

【0068】(2)共重合体(B)の製造  
共重合体(B-1)の製造

10リットルのSUS製オートクレーブに、

150部  
25部  
75部  
0.15部  
0.3部  
0.5部

※体(B-1)を得た。この共重合体(B-1)単独でのメルトフローレートは5.8g/10分であった。

【0069】共重合体(B-2)の製造

10リットルのSUS製オートクレーブに、

150部  
20部  
65部  
15部  
0.18部  
0.3部  
0.5部

★10分であった。

【0070】共重合体(B-3)の製造

10リットルガラス製反応器に、

250部  
2.0部  
0.2部  
0.2部

20部  
65部  
15部  
0.8部

す樹脂組成となるようにヘンシェルミキサーでブレンドした。この混合物を40mmφの単軸スクリー押出機を用い、シリンダー温度200℃にて熔融混練し、押出してペレット化した。このペレットを2オンスの縦型射出成形機を用い、シリンダー温度200℃にて種々の試験片を作成し物性を評価した。表3に得られた物性の評価結果を示した。

【0072】

【表3】

	樹脂組成				樹脂特性			
	樹脂組成物 (A)		共重合体 (B)		アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)	メルトフロー レート (g/10分)	表面光沢 (%)	耐候性 ΔE
	種類	部数	種類	部数				
実施例1	A-1	40	B-1	60	26	2.1	92	2.9
実施例2	A-1	70	B-1	30	46	1.0	86	3.4
実施例3	A-1	100	-	-	49	0.6	81	3.8
実施例4	A-2	40	B-1	60	25	2.2	90	3.0
実施例5	A-3	40	B-1	60	32	2.0	92	3.9
実施例6	A-4	40	B-1	60	28	2.1	87	3.2
実施例7	A-5	40	B-1	60	31	2.0	88	3.6
実施例8	A-1	50	B-2	50	24	1.7	90	2.8
実施例9	A-1	50	B-3	50	21	0.8	84	3.7
実施例10	A-9	40	B-1	60	30	2.2	86	3.3
実施例11	A-10	40	B-1	60	28	2.1	87	3.6
実施例12	A-14	40	B-1	60	28	1.8	89	3.5
比較例1	A-6	40	B-1	60	14	2.0	91	3.1
比較例2	A-7	40	B-1	60	12	2.2	92	3.3
比較例3	A-8	40	B-1	60	11	2.0	87	2.2
比較例4	A-11	40	B-1	60	10	2.1	83	2.3
比較例5	A-12	40	B-1	60	24	1.8	52	3.7
比較例6	A-13	40	B-1	60	9	2.2	93	3.9
比較例7	A-15	40	B-1	60	35	2.1	94	8.5
比較例8	-	-	B-1	100	3	5.8	99	0.9

【0073】表3に示す結果から明らかなように、本発明による樹脂組成物（実施例1～12）は、耐衝撃性、成形外観、表面光沢および耐候性にバランスが取れて優れている。これに対し本発明で規定する要件を充足しない樹脂組成物（比較例1～8）は、いずれかの特性、特に耐衝撃性および成形品の外観、または耐候性に劣るこ

とが判る。

【0074】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性、成形性、表面光沢および耐候性にバランスが取れ、特に耐衝撃性に優れているために、車輛の外装部品等の用途に使用できる。